

1/9/8

•DIALOG(R)File 351:Derwent CPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd All rts. reserv.

004175941

WPI Acc No: 1985-002821/198501

XRAM Acc No: C85-001123

**Non-flammable thermoplastic resin compsn. - polyphosphoric ester(s)
derived from phenol(s) and phosphorus oxychloride**

Patent Assignee: DAIHACHI CHEM IND CO LTD (DAIH)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 59202240	A	19841116	JP 8378092	A	19830502	198501 B
JP 87025706	B	19870604				198726

Priority Applications (No Type Date): JP 8378092 A 19830502

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 59202240	A		8		

Abstract (Basic): JP 59202240 A

The resin compsns. contain 5-30 wt.% of (1) polyphosphoric esters having acid values of below 15 prepd. by the reaction of (a) phosphorus oxychloride, (b) divalent phenols of formula (I) and (c) monovalent phenols of formula (II) under the conditions that (1) the mixt. of n-polymers (n: an integer of 1-15; the number of the phosphorus atoms contd. in molecule) and polyphosphoric esters and that (I) contains below 40 wt.% of the polyphosphoric acid ester whose n is one. (b) includes e.g. hydroquinone, resorcinol, bisphenol A. (c) includes e.g. phenol, cresol, xylenol. (1) is prepd. by allowing 1 mole of (a) to react with 0.48-0.875 mole of (b), allowing 1.25-2.10 mole of (c) to react with the reaction mixt. Thermoplastic resins include polyphenylene ether resins, polyester resins, polyamide resins, polycarbonate and polyolefin resins.

ADVANTAGE - The compsns. have high non-flammability, low vilatilisation, high heat resistance, bleeding resistance and antistatic properties at high temp.

0/1

Title Terms: NON; FLAMMABLE; THERMOPLASTIC; RESIN; COMPOSITION; POLY;
PHOSPHORIC; ESTER; DERIVATIVE; PHENOL; PHOSPHORUS; OXYCHLORIDE

Derwent Class: A17; A28; A60; E11; E14

International Patent Class (Additional): C08K-005/52; C08L-101/00;

C09K-003/28

File Segment: CPI

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—202240

⑤ Int. Cl.³

C 08 K 5/52

C 09 K 3/28

識別記号

CAE

1 0 3

庁内整理番号

6681—4 J

7229—4 H

④ 公開 昭和59年(1984)11月16日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ 難燃性熱可塑性樹脂組成物

⑰ 発明者 木原剛

堺市南野田352の4番地

⑰ 特 願 昭58—78092

⑱ 出 願 人 株式会社大八化学工業所

⑱ 出 願 昭58(1983)5月2日

東大阪市長堂3丁目54番地

⑲ 発明者 田中良典

⑳ 代理人 弁理士 水田一孝

羽曳野市古市2丁目2番13号

明 細 書

1 発明の名称

難燃性熱可塑性樹脂組成物

2 特許請求の範囲

- 1 オキシ塩化砒と HOAr_1OH で表わされる2価のフェノール類及び Ar_2OH で表わされる一価のフェノール類との反応によつて得られるポリリン酸エステルにして該ポリリン酸エステルの n 量体の n (n は1以上の整数で、分子中の砒原子の個数を表わす) が1~15の整数の混合物であり、 $n=1$ の成分を40重量%以下含有し、かつ酸価が15以下のポリリン酸エステルを主成分として5~30重量%含有してなる難燃性熱可塑性樹脂組成物。

ここに Ar_1 、 Ar_2 は夫々同一又は相異なる芳香族基を示す。

- 2 ポリリン酸エステルが直鎖状と枝わかれ状との構造式をもつた混合ポリリン酸エステルである特許請求の範囲第1項記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

- 3 2価のフェノール類がハイドロキノン、ゾルシノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、これらの塩素化物、又はこれらの臭素化物の群から選ばれた化合物の一種以上であり、一価のフェノール類がフェノール、クレゾール、キシレノール、イソプロピルフェノール、ブチルフェノール又はこれらの塩素化物又はこれらの臭素化物の群から選ばれた一種以上である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

- 4 熱可塑性樹脂がポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂又はポリオレフィン系樹脂である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明は直鎖状及び枝わかれ状構造を持つたポリリン酸エステルの n 量体 ($n=1\sim 15$) の混合された、酸価が15以下の特殊なポリリン酸エス

テルを難燃剤として含有する難燃性熱可塑性樹脂組成物に関し、特に高度の難燃性と、高温下において、低揮発性、耐熱性、耐ブリード性、帯電性等との性質を兼ね備え、しかもその製造法が経済的に有利な難燃性熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とし、家庭用品から工業用品に至るまで、例えば機械機構部品、電気部品、電子部品、自動車部品、合成繊維などに多く使用されるものである。

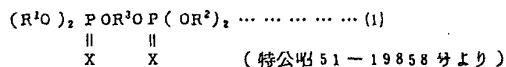
従来難燃剤として使用されている有機燐化合物、例えばトリフェニルホスフェート、クレジルフエニルホスフェート、トリクレジルフエート、イソプロピルフエニルジフェニルホスフェート等はあるが、熱可塑性樹脂の耐熱性及び物性の低下、高温条件下における有機燐化合物の揮発、しみ出し等の欠点があった。

上記の欠点を解決する方法としてすでに分子量の大きな有機燐化合物が熱可塑性樹脂の難燃剤として注目されている。

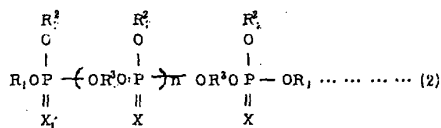
これに関しては、例えば特公昭51-19858号、

特公昭51-39271号、特開昭49-2850号、特開昭55-118957号、特開昭57-207641号、特開昭57-207642号等の発明がある。

これらの発明に代表される化合物は直鎖状のポリ燐酸エステルでその構造式の代表的なものとして、



(式中、 R^1 、 R^2 は同一又は異なる1価の芳香族基、 R^3 は2価の芳香族基、 X は酸素又は硫黄を示す。)



(式中 R^1 、 R^2 は一価の芳香族基又は脂肪族基、 R^3 は二価の芳香族基、 X は酸素又は硫黄、 n は正数)

を挙げることができる。

である。

(Ⅱ) 末端が完全にエステル化されている。

上記(Ⅰ)及び(Ⅱ)化合物は難燃性元素の燐源としてジアリールホスホロ(チオ)クロリデート、アルキル又はアリールホスホリルクロライド、ジアルキル又はジアリールホスホリルクロライド等を使用しているが、その製造法、収率の点からして高価であり、経済的に不利である。

一方、経済的に有利な難燃性元素源としてオキシ塩化燐がある。このオキシ塩化燐とヒドロキノンの如き2価フェノール類とを反応させると得られたポリ燐酸エステルは3次元構造となるため樹脂化して不溶不融のものとなり、実用に供し得ないのである。

本発明者等は熱可塑性樹脂に添加される難燃剤について、熱硬化性樹脂の難燃剤として既に特公昭54-32818号公報に記載のあるオキシ塩化燐と $HOAr_1OH$ で表される二価フェノール類及び Ar_2OH で表わされる1価フェノール類との反応によつて得られるポリ燐酸エステルのうち、

(Ⅰ)の化合物はアリレンジオールとジアリールホスホロ(チオ)クロリデートを無溶媒或いは有機溶媒中で反応させることにより比較的容易に且つ高収率で得られる。

また(Ⅱ)の化合物は有機溶媒中或いは無溶媒で所定モル数のアリレンジオールとアルキル又はアリールホスホリルジクロライドとを混合してエステル化を行ない、反応終了後、ジアルキル又はジアリールホスホリルクロライド或いはアルコール又はフェノールを加えて生成物の両端をエステル化することによつて比較的容易に且つ高収率で得られるのである。

上記(Ⅰ)及び(Ⅱ)の化合物の製法の特徴は次の3点である。

(ⅰ) 難燃性元素の燐源としてジアリールホスホロ(チオ)クロリデート、アルキル又はアリールホスホリルジクロライド、ジアルキル又はジアリールホスホリルクロライドを使用している。

(ⅱ) 反応して得られた生成物が直鎖状の化合物

該ポリ~~リン~~酸エステルの n 量体の n (n は1以上の整数で、分子中のリン原子の個数を表わす。)が1~15の整数の混合物であり、 $n=1$ の成分を40重量%以下含有し、かつ酸価が15以下のポリ~~リン~~酸エステルが熱可塑性樹脂に対して有効な難燃剤であることを見出し、本発明を完成するに至つたものである。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は上記ポリ~~リン~~酸エステルを主成分として5~30重量%含有してなるものである。

ここに Ar_1 、 Ar_2 は夫々同一又は相異なる芳香族基である。

更にまた先願の特公昭54-32818号発明は上記のようにして得られたポリリン酸エステルの n 量体が有する $n+2$ 個の全末端が $-Ar_1-OH$ 及び/又は $-Ar_2$ であることを必須要件としている。

即ち、末端が $-Ar_1OH$ の場合は熱硬化性樹脂の反応型難燃剤として使用されるが、本発明では2価フェノールの残基 $-Ar_1OH$ は不要であり、むしろ同残基は熱可塑性樹脂の着色の原因とな

また1価のフェノール類としてはフェノール、クレゾール、キシレノール、イソプロピルフェノール、ブチルフェノール、これらの塩素化物又はこれらの臭素化物等であり、それらの1種以上が使用される。

本発明の熱可塑性樹脂としてはポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等である。

ポリフェニレンエーテル樹脂とは、式



(式中、各 A は水素原子、アルキル基、^{アルコキシ}ハロアルキル基、またはハロアルコキシ基であり、各々の炭素数は1~4個である。)で示されるフェノール類を酸化カップリングして得られる重合体である。特に好ましいのはポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルである。

り好ましくない。又末端が $-Ar_2$ の場合添加型難燃剤として使用されるが、本発明は次に説明するごとく末端に一部~~リン~~酸基 $\left(\begin{smallmatrix} O \\ || \\ >P-OH \end{smallmatrix}\right)$ を残す

ことを特徴としている。

本発明の $n=1$ の成分が40重量%を超過すると耐熱性、高温下での揮発性が悪くなり、本発明の目的を達成することができない。

また本発明に使用のポリリン酸エステルの酸価が15を超過すると高温における成形時、樹脂が劣化するし、酸価が1未満の場合は帯電防止性が低下する。

従つて特に帯電防止性を期待しない場合はポリリン酸エステルの酸価は1未満でも良く、樹脂の難燃性付与には差支えない。

本発明における2価のフェノール類としてはハイドロキノン、レゾルシノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールスルホン、これらの塩素化物又はこれらの臭素化物等であり、それらの1種以上が使用される。

ポリフェニレンエーテル系樹脂とは上記ポリフェニレンエーテル樹脂と他の樹脂、例えばポリスチレン、スチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリスルホン、ナイロン、ポリオレフィン又はゴム質重合体等との配合物、又はポリフェニレンエーテル樹脂の存在下で他のモノマー、例えばスチレン、エチレン、プロピレン、ブタジエン等を重合させて得られるグラフト共重合体、またはポリスチレン、スチレン共重合体、ポリカーボネート、ナイロン、ポリオレフィンおよびゴム質重合体等の存在下で上記の式で示されるフェノール類を酸化カップリングして得られた共重合体等である。

上記の配合物、グラフト共重合体又は共重合体等に於けるポリフェニレンエーテル樹脂と他の樹脂との組合せの重量比は任意に行なうことが出来る。

またポリエステル系樹脂とはポリエチレンテレフタレートとその共^重合体及びポリブチレンテレフタレートである。ポリエチレンテレフタレート

4 時間反応させた。

反応混合物を熱湯で加水分解した後、触媒及びフェノール類の除去等の精製工程を経て 570 g のポリ磷酸エステルを得た。この製品をポリ磷酸エステル I とする。

ポリ磷酸エステル I の品質：黄色液体、平均分子量 = 584、% P = 9.99、酸価 = 3.5、 $n = 1$ のフェノールとクレゾールとの混合ホスフェートの含量は 31.5 % であつた。

その 2

原料	オキシ塩化リン	460g (3モル)
	ハイドロキノン	220g (2モル)
	フェノール	465g (4.95)
	触媒 $AlCl_3$	9g

参考例 1 と同様に反応を行なつて、730 g のポリ磷酸エステルを得た。この製品をポリ磷酸エステル II とする。

ポリ磷酸エステル II の品質：黄色液体、平均分子量 = 781、% P = 10.9、酸価 = 4、 $n = 1$ の

その 4

原料	オキシ塩化リン	307g (2モル)
	テトラプロモビスフェノール A	544g (1モル)
	フェノール	188g (2モル)
	イソプロピルフェノール	269g (1.98)
	触媒	6g

参考例 1 と同様に反応を行なつた。975g のポリ磷酸エステルが得られた。

この製品をポリ磷酸エステル IV とする。

ポリ磷酸エステル IV の品質：高粘稠な黄褐色液体。平均分子量 = 1016、% Br = 27.8、% P = 5.45、酸価 = 5.3。 $n = 1$ のフェニルイソプロピルフェニルの混合ホスフェートの含量は 31 % であつた。

その 5

原料	オキシ塩化リン	307g (2モル)
	ビスフェノール A	228g (1モル)
	フェノール	188g (2モル)
	クレゾール	214g (1.98モル)
	触媒 $AlCl_3$	6g

トリフェニルホスフェートの含量は 20.1 % であつた。

その 3

原料	オキシ塩化リン	460g (3モル)
	レゾルシン	110g (1モル)
	フェノール	649g (6.9モル)
	触媒 $AlCl_3$	9g

前記その 1 と同様の装置をつけたフラスコに所定のオキシ塩化リンとレゾルシン及びフェノール 1 モルを同時に仕込み 150℃ まで反応させ、次いで残部フェノール (6 モル) を反応させた。反応混合物を水洗後、高温真空下で $n = 1$ のトリフェニルホスフェートを留去し、515g のポリ磷酸エステルを得た。この製品をポリ磷酸エステル III とする。

回収トリフェニルホスフェートは 300g であつた。

ポリ磷酸エステル III の品質：黄色液体、平均分子量 = 540、% P = 10.6、酸価 = 2.2。

$n = 1$ のトリフェニルホスフェートの含量は 8 % であつた。

その 1 と同様の反応を行ない、631g のポリ磷酸エステルを得た。

この製品をポリ磷酸エステル V とする。

ポリ磷酸エステル V の品質：黄色液体、平均分子量 = 706、% P = 8.4、酸価 = 3.8。 $n = 1$ のフェノール、クレゾールの混合ホスフェートは 25 % であつた。

その 6

原料	オキシ塩化リン	307g (2モル)
	ハイドロキノン	110g (1モル)
	フェノール	188g (2モル)
	トリプロモフェノール	662g (2モル)
	触媒 $AlCl_3$	6g

その 1 と同様に反応を行つて 994g のポリ磷酸エステルを得た。

この製品をポリ磷酸エステル VI とする。

ポリ磷酸エステル VI の品質：黄褐色固溶体、平均分子量 = 1015、% P = 3.98、% Br = 44.4、酸価 4.8、 $n = 1$ のフェノールとトリプロモフェ

ノールとの混合ホスフェートの含量は23%であった。

上記ポリ磷酸エステルⅠと同Ⅲとの示差熱熱天秤による加熱減量を測定した結果を第1図に示した。この場合の温度上昇速度は10℃/分であった。

第1図中(1)はポリ磷酸エステル(Ⅰ)、(2)はトリフェニルホスフェート、(3)はポリ磷酸エステルⅢの加熱減量%曲線である。

次に上記ポリ磷酸エステルⅠ～Ⅲを使用した本発明の熱可塑性樹脂の難燃化の実施例を示す。本発明は実施例のみに限定されるものではない。

実施例 1

使用原料

ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル	60部
ゴム変性HIポリスチレン	40部
トリインデシルホスファイト	0.5部
酸化亜鉛	0.3部
難燃剤 ポリ磷酸エステルⅠ	12部

第1表 ポリフェニレン系樹脂のテスト結果

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
難燃性	14秒	12秒	13秒	20秒
熱変形温度	115℃	114℃	113℃	104℃
表面の状態	ブリードなし	ブリードなし	ブリードなし	ブリードなし
帯電防止性	○	○	○	×

ここに

難燃性：UL-94の試験法に準じた。各々5

個の試験片に接炎した後のフレイミ

ング(flamming)時間の平均値を示す。

熱変形温度：JISK 6714に準じた。

表面の状態：成形品のブリードの有無を観察する。

帯電防止性：たばこ試験法に準じた。

- ー 帯電防止性良好
- △ー 帯電防止性やや良
- ×ー 帯電防止性良くない。

である。

※ 部は重量部、以下同様

上記使用原料をミキサーで混合し、300℃にセットされた射出成型機にて試験片を成形した。

実施例 2

難燃剤としてポリ磷酸エステルⅡを15部使用したほかは実施例1と同一成分、同一重量部を使用して同様に試験片を成形した。

実施例 3

難燃剤としてポリ磷酸エステルⅢを15部使ったほか実施例1と同一成分、同一重量部を使用して同様に試験片を成形した。

比較例 1

比較の目的で難燃剤としてトリフェニルホスフェート(酸価0.05)を15部使用したほか実施例1と同一成分、同一重量部を使用して同様に成形した。

第1表にテスト結果を示す。

実施例 4

使用原料

ポリエチレンテレフタレート(融点 254℃)	100部
難燃剤ポリ磷酸エステルⅠ	18部
安定剤、トリメチルホスフェート	0.3部

上記使用原料をミキサーで混合し、常法により紡糸した。(紡糸温度：280～310℃)得られた繊維にニードルパンチングを施してフェルト状物を作った。

実施例 5

難燃剤としてポリ磷酸エステルⅡを18部使用したほか実施例4と同一成分、同一重量部を使用して同様に紡糸した。次に得られた繊維にニードルパンチングを施してフェルト状物を作った。

実施例 6

難燃剤としてポリ磷酸エステルⅢを18部使用したほかは実施例4と同一成分、同一重量部を使用して同様に紡糸した。

次に得られた繊維にニードルパンチングを施してフェルト状物を作つた。

比較例 2

難燃剤としてトリフェニルホスフェートを18部使用したほか実施例4と同一成分、同一重量部を使用して同様に紡糸した。次に同様フェルト状物を得た。紡糸時のトリフェニルホスフェートの飛散が認められた。

比較例 3

難燃剤としてテトラプロモビスフェノールAを18部使用したほかは比較例2と同様にした。

第2表に実施例4～6、比較例2及び比較例3のテスト結果を示す。

第2表 ポリエステル繊維のテスト結果

	実施例4	実施例5	実施例6	比較例2	比較例3
難燃性	25.0	25.5	25.5	23.5	25.0
耐候性	○	○	○	○	×
表面の状態	ブリードなし	ブリードなし	ブリードなし	ブリードあり	ブリードあり
帯電防止性	○	○	○	△	△

ポリ磷酸エステルⅣ 20部

実施例7と同様射出成型機にて試験片を成形した。

比較例 4

使用原料

ナイロン6粉末 100部

トリフェニルホスフェート 20部

実施例7と同様に射出成型機にて試験片を成形した。

第3表に実施例7～9及び比較例4のテスト結果を示す。

第3表 ナイロンのテスト結果

	実施例7	実施例8	実施例9	比較例4
難燃性	V-I合格	V-I合格	V-I合格	V-I合格
表面の状態	ブリードなし	ブリードなし	ブリードなし	ブリードあり
帯電防止性	○	○	○	△
金型のやけ	○	○	○	×

ここに

難燃性 : UL-94のテストに準じた。

ここに

難燃性 : 酸素指数 JISD 1201

耐候性 : フェードメーター 200時間照射後の

布の黄変の度合で評価した。

○ 殆んど黄変しない

△ わずかに黄変する

× 黄変～褐色

である。

実施例 7

使用原料

ナイロン6の粉末 100部

ポリ磷酸エステルⅣ 20部

上記使用原料をミキサーで混合し、270℃にセットされた射出成型機にて試験片を成形した。

実施例 8

難燃剤としてポリ磷酸エステルⅣ 20部を使用したほか、実施例7と同様に試験片を成形した。

実施例 9

使用原料

ナイロン66の粉末 100部

金型のやけ : 難燃剤が成形中に融解樹脂の表面に浸出し、浸出した難燃剤が高温の金型上で分解して焦げる現象を「金型のやけ」という。この様な場合、金型を洗浄するためにしばしば作業を停止する必要がある。

○ー 金型のやけなし

×ー 金型のやけあり

である。

実施例 10

使用原料

GPポリスチレン 100部
デカブロモジフェニルエーテル 15部
三酸化アンチモン 5部
ポリ磷酸エステルⅠ 5部

上記原料をミキサーで混合し、180℃に加熱した射出成型機で試験片を成形した。

実施例 11

難燃剤としてポリ磷酸エステルⅠの代りにポリ磷酸エステルⅢを5部使用したほかは実施例10と同一成分、同一重量部を使用して同様に試験片を成形した。

比較例 5

使用原料

OP ポリスチレン	100 部
デカブロモジフエニルエーテル	15 部
トリフエニルホスフエート	5 部
三酸化アンチモン	5 部

実施例10と同様に試験片を作成した。

テスト結果を第4表に示した。

第4表 ポリスチレンのテスト結果

	実施例10	実施例11	比較例5
難燃性	V-I 合格	V-I 合格	V-I 合格
表面の状態	ブリードなし	ブリードなし	ブリード少しあり
帯電防止性	○	○	×
金型やけ	○	○	○

第1図及び第1、第2、第3、第4表に示したごとく、本発明に使用のポリ磷酸エステルは熱可塑性樹脂に難燃性を付与するばかりでなく、従来難燃剤に比較して揮発性、耐熱性、耐依性、移行性、帯電防止性、金型のやけ等に於てすぐれた難燃剤であることがわかる。

4 図面の簡単な説明

第1図は示差熱天秤によるポリ磷酸エステル(Ⅰ)、同側及びトリフエニルホスフエートの加熱減量(%)と温度(℃)との関係を示す図である。

1. ポリ磷酸エステルⅠの温度による加熱減量曲線
2. トリフエニルホスフエートの温度による加熱減量曲線
3. ポリ磷酸エステルⅢの温度による加熱減量曲線

特許出願人 株式会社大八化学工業所

代理人 弁理士水田一孝

第1図

